

以TiO₂光觸媒催化程序 處理氣相丙酮污染物反應行為之研究

顧洋¹ 曾焜煜² 吳昌晏³

摘要

本研究係利用紫外線/光觸媒(photocatalyst, TiO₂)程序結合套管式環狀光反應器處理含氣相丙酮氣體，光觸媒的選擇係以Degussa所生產的P-25 二氧化鈦為主，光觸媒薄膜製備方式為含浸法。本研究探討反應系統中反應物初始濃度、紫外線光強度、反應滯留時間、氣體含氧量等因子對反應物去除率及礦化程度之影響。以紫外線/二氧化鈦光觸媒程序處理含氣相丙酮氣體，結果顯示，在低初始濃度時，反應速率隨著初始濃度的增加而增加，當反應物初始濃度大於一定值後，反應速率隨著初始濃度增加而減少，有一最佳初始濃度值；隨著紫外光光強度提高，去除率和礦化率呈現增高的趨勢，但在高光強度時，有逐漸減緩的趨勢；滯留時間增加，去除及礦化效果也隨之愈高；當氣體含氧量較低時，反應速率會隨著氣體含氧量增加而增加，但在高含氧量時，則趨於穩定，不再增加。

關鍵字：紫外線/光觸媒、二氧化鈦

一、前言

一般處理含揮發性有機物(Volatile Organic Compounds, VOCs)廢氣的方法包含了物理化學、生物法將VOCs由一相轉換至另一相或利用大量能量將其破壞。近年來已有許多學者致力於使用高級氧化程序(AOP)中的紫外線/光觸媒程序，此方法是利用高能量的紫外線將光觸媒激發形成具高氧化能力之中間產物(如氫氧自由基等)，來攻擊污染物，使得分解速率顯著地加快，在適當的操作條件下，更可將VOCs分解並氧化成最終產物(二氧化碳及水)。紫外線/光觸媒此程序中常用的光觸媒包括金屬氧化物及硫化物半導體，如ZnO、WO₃、CdS及TiO₂等，此半導體在共價帶及傳導帶有適當的能帶間隙(1~3 eV)。因TiO₂具有光活性強、穩定性佳、便宜、不易腐蝕、無毒性及可吸收紫外光，而被認為光觸媒的標竿。

本研究係以連續式紫外線/光觸媒程序配合套管式環狀光反應器處理含揮發性有機物氣體，標的污染物則為丙酮，所選用之光觸媒為二氧化鈦(TiO₂)，探討在處理丙酮之可行性及效果。本研究分別針對各影響紫外線/二氧化鈦程序之因子(反應物初始濃度、紫外線光強度、滯留時間、氣體含氧量)進行探討，改變不同的操作條件進行研究。

二、實驗設備與方法

1. 實驗設備

研究的實驗裝置如圖 1 所示，主要由流動式環狀光反應器、UV燈管、變壓器、穩壓器、循環式恆溫水槽、有機物氣體供應單元、濕度氣體供應單元、二氧化碳分析檢測裝置及流量監控設備組合而成。流動式環狀光反應器包括石英套管及不鏽鋼外筒，石英套管內徑 2.6 公分，外徑 3 公分，將二氧化鈦披覆於石英管外部，燈管則置於

1. 國立台灣科技大學化工系教授

2. 國立台灣科技大學化工系碩士

石英管內部。不鏽鋼外筒為圓柱形容器，內徑 15.3 公分，長 23 公分，進出口端各有一取樣口，扣除中間燈管所佔體積，容積約為 4066cm³，外部纏加熱帶配合溫度控制系統以固定反應溫度。UV 燈光源為 GTE F15T8/BLB，15W，輻射輸出之波長主要分佈在 360~370nm 間。

率及礦化率主要會受到反應物初始濃度、紫外光光強度、滯留時間及氣體含氧量等因子所影響。本節將針對這些影響因子的效應進行探討。

1. 反應物初始濃度效應

利用連續式紫外光/光觸媒程序處理含揮發性有機污染物氣體，反應效果及速率均會受到污染物初始濃度影響，反應速率遵循 Langmuir-Hinshelwood 反應速率式，當污染物初始濃度較低時，反應速率隨著反應物初始濃度增加而增加而趨近一階反應；當反應物初始濃度在較高時，反應速率則呈現一穩定值，此時的反應速率趨近於零階反應。反應物初始濃度效應實驗之操作條件分別為，365nm UV 光強度 3.09 mW/cm²、壓力 1atm、反應器溫度 35°C、相度濕度 10%、氣體總流量 200 ml/min、滯留時間 20.3 分鐘，攜帶空氣為乾空氣，分別控制丙酮的初始濃度為 80、106、154、191、224、286、347ppmv，其去除和礦化的情形如圖 2 所示。圖 2 顯示在丙酮初始濃度為 80 ppmv 時，去除率可達 40%；隨著初始濃度增加至 347 ppmv，去除率下降至約 20%；而礦化率(CO₂產生率)也是隨著丙酮初始濃度增加而降低，此現象可由吸附的觀點加以探討。由於在實驗中披覆於石英管上的觸媒數量是固定的，因此在單位間內觸媒提供給丙酮的活性吸附位置是有限的[1]，所以提高丙酮初始濃度並不代表丙酮在觸媒表面上的吸附量也是相對的增加，由於反應進行是丙酮先經由擴散吸附之後在光觸媒表面發生氧化反應，因此在吸附控制的條件下，反應所能去除的效果有限，轉化的效果亦同樣有限。

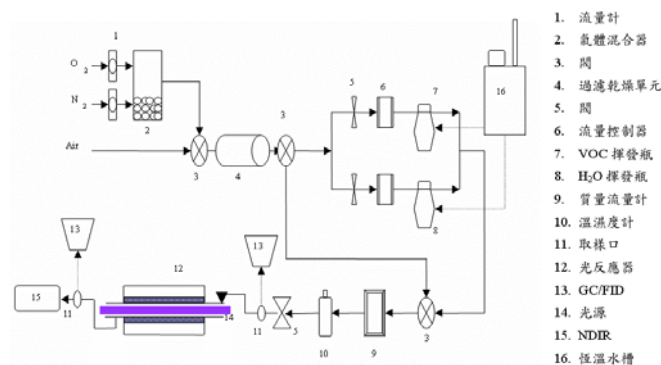


圖 1 實驗裝置圖

2. 實驗方法

氣相丙酮的來源是以一定流速之氣體通入含丙酮溶劑之恆溫瓶，另一股氣體通入裝有純水之恆溫瓶中，以控制實驗所需濕度。調整流量計設定氣相丙酮之反應時間、相對濕度，反應器溫度固定控制在 37°C，反應器內壓力為 1 大氣壓。待系統達到穩定後，打開紫外光燈照射，待系統再次穩定後紀錄 NDIR 之 mv 值讀數，並以氣密針自取樣口取 1ml 氣體，直接注入氣體層析儀 (GC/FID) 中，分析丙酮氣體濃度。

3. TiO₂光觸媒製備

TiO₂光觸媒製備採用含浸法：(1)先取 0.7 升超純水放入 2 升 Pyrex 玻璃燒杯中。(2)加入 200 g 二氧化鈦(Degussa P-25)於純水中，以磁石攪拌器連續攪拌。(3)秤取 0.02 g 分散劑(二辛基磺酸鈉)，使分散劑溶解於熱水後，加到二氧化鈦溶液中，並加超純水至總重 1000 g。(4)將配置好的二氧化鈦懸浮液以超音波震盪裝置連續震盪 24 小時。(5)以等速將石英管浸入二氧化鈦懸浮液中，停留 1 分鐘後，等速將石英管抽離液面，並在空氣中自然風乾。(6)重複步驟(5)直到達要求的披覆厚度。

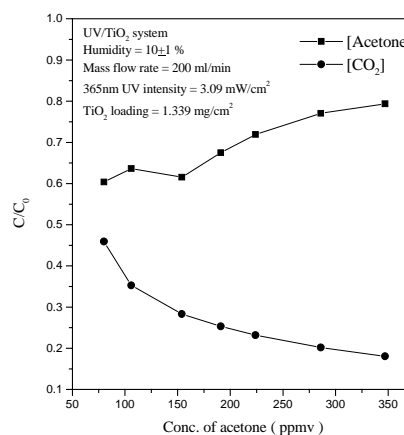


圖2 以UV/TiO₂程序處理氣相丙酮，反應物種隨初始濃度變化之情形

三、結果與討論

一般紫外線/二氧化鈦程序之反應速率、去除

2. 紫外線光強度效應

在異相光催化反應中，紫外光光強度會直接影響光觸媒表面上電子-電洞對激發的情形，而影響到氫氧自由基的生成，進而影響反應之進行。在UV/TiO₂程序處理揮發性有機污染物的過程中，光強度的影響主要為激發光觸媒反應機制，因此在本實驗以連續式反應器處理氣相丙酮氣體之光強度效應部分，是以 80ppmv 的初始濃度、操作壓力為 1atm、反應器溫度 35°C、相對濕度為 10%及氣體總流量為 200 ml/min的操作條件下，分別變化光強度為 1.96、2.46、2.48、3.09、3.61 及 4.08 mW/cm²，氣相丙酮的去除率和礦化率如圖 3 所示。實驗結果顯示丙酮的去除率和礦化率隨著紫外光光強度提高而呈現增高的趨勢，此原因是在提高紫外光光強度可以使光觸媒受光照射激發的程度變大，造成電子-電洞對生成速度加快，進而加速氫氧自由基的生成速率以利氧化反應的發生；但在高光強度(大於 3.61 mW/cm²)時，反應去除及礦化效果有逐漸減緩的趨勢，此結果可由電子-電洞對生成及重組方面來加以探討，可分為以下兩點：

(1)在紫外光光強度過大的情形下，光觸媒受紫外光激發所產生的電子-電洞對數目過多，而電子電洞發生重組的機率也因此相對提高，導致電荷捕捉及傳送的能力受到限制，因此電荷重組開始主導反應之進行，而使光的使用效率不佳，反應去除及礦化效果逐漸趨於平緩。

(2)由於本研究是使用固定膜光反應器，將所製備好的二氧化鈦光觸媒均勻披覆於石英管上，形成一層二氧化鈦薄膜，因此石英管外表面面積亦即為二氧化鈦之活性面積，故在活性位置數量固定的情況下，所能吸附的反應物數量就有限，且加上經由光激發所產生的電子-電洞對數量亦有限，因此增加紫外光光強度對反應並無顯著的促進效果，同時也會降低紫外光的使用效率。

3. 滯留時間效應

滯留時間的影響在於混合氣體與光觸媒之間的接觸反應效率，一般而言，滯留時間愈長，反應物和光觸媒的接觸時間也愈長，而使反應效果愈佳[2]。本研究以初始濃度為 80ppmv 丙酮氣體進行反應，在操作壓力為 1 atm、相對濕度 10%、紫外光光強度為 3.09 mW/cm²的操作條件下，以乾空氣為攜帶氣體，分別控制氣體總流量為 200、250、

300、350、400 及 450 ml/min，其滯留時間分別為 7.6、6.1、5.1、4.4、3.8 及 3.4 min，其去除及礦化的情形如圖 4 所示。實驗結果發現，隨著滯留時間增加，丙酮的去除及礦化效果也隨之愈高，當在滯留時間為 7.6min時，去除率約可達 40%。

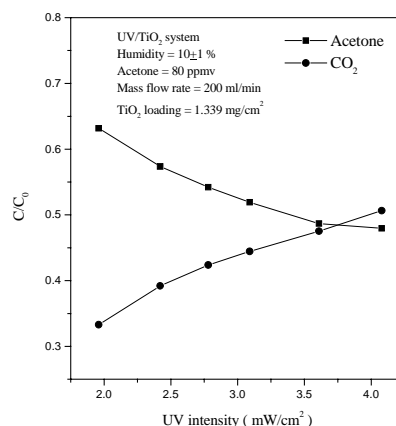


圖3 以UV/TiO₂程序處理氣相丙酮，反應物種隨紫外光光強度變化之情形

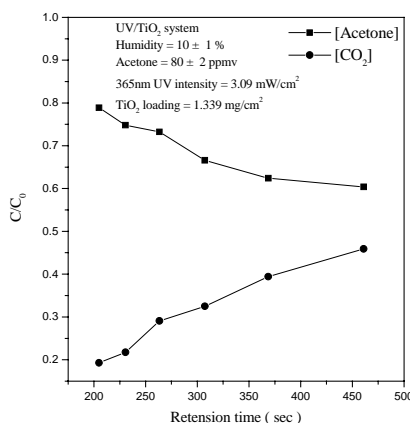
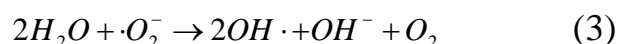
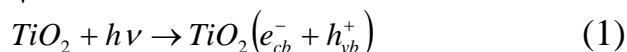


圖4 以UV/TiO₂程序處理氣相丙酮，反應物種隨滯留時間變化之情形

4. 氣體含氧量效應

在紫外光/光觸媒的反應機制中，氧氣在反應中扮演重大的影響因子，因為氧氣會與光激發電子進行一連串的連鎖反應而生成具有高氧化力的過氧化氫自由基($\cdot\text{H}_2\text{O}_2$)及氫氧自由基($\cdot\text{OH}$)，對於有機物質氧化過程具有促進的作用。本研究以初始濃度為 80ppmv 的丙酮氣體進行反應，在操作壓力為 1atm、紫外光光強度為 3.09 mW/cm²、相度濕度為 10%、氣體總流量為 200 ml/min的操作條件下，以氮氣與氧氣的混和氣為攜帶氣體，分別控制氣體中的含氧量為 0、5,000、15,000、25,000、35,000、45,000、50,000、100,000、150,000、200,000、300,000、400,000 和 600,000ppmv 以進行

反應，其去除及礦化的情形如圖 5 所示；實驗結果顯示，當氣體含氧量為零時，丙酮的去除幾乎為零，在漸漸提高氣體中的含氧濃度時，丙酮的去除和礦化也隨之增加，但是當含氧量到達一定值(200,000ppmv)時，丙酮的去除並無明顯的變化。當氧分子吸附二氧化鈦時，氧分子和導電帶中被光所激發的電子反應形成超氧離子(superoxide radical, $\cdot O_2^-$)，降低電子電洞再結合的機率。而當超氧離子和水分子反應後，可生成反應所需的氫氧自由基，因而增加反應物的去除[3]。其反應如下：



因此，氣體含氧量增加，丙酮的去除和礦化也隨之增加；但隨著含氧量到達 200,000ppmv 時，氧含量的增加對於反應的進行並無明顯的促進效果。因為紫外光光強度和光觸媒活性位置數量均固定的條件之下，經由光激發所產生的電子-電洞對亦有限，當電子完全被氧分子捕捉時，所能生成的氫氧自由基有限。由於吸附於光觸媒表面上的氧氣是屬於化學吸附，使得在高含氧量時，吸附於光觸媒表面上的氧會達到飽和；且氧分子的吸附位置和反應物與水分子所佔據的活性位置不同，並不會和反應物產生競爭吸附的現象，因此能夠參與反應的氧分子亦有限[4]。使得反應系統中過多的氧分子已無法吸附於光觸媒表面上，因而提高含氧量並無助於反應。

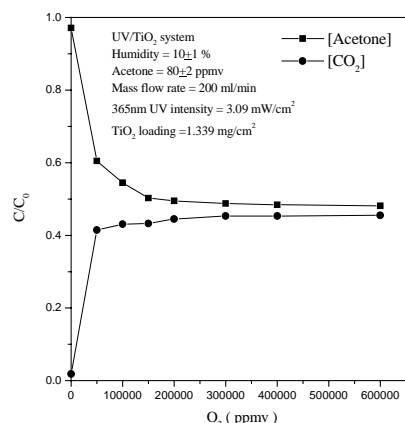


圖5 以UV/TiO₂程序處理氣相丙酮，反應物種隨氣體含氧量變化之情形

5. 動力模式推導

大部分的文獻中，對於以 365nm 紫外光波長為光源之UV/TiO₂程序處理氣相有機污染物反應速率式，大部分學者都是用Langmuir-Hinshelwood (L-H) 速率式加以探討[5]，並假設反應速率和光強度之指數次方成正比，因此，再固定濕度等條件之下修正L-H速率表示：

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_0 I^n \left(\frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} \right) \left(\frac{K_{O_2} C_{O_2}}{1 + K_{O_2} C_{O_2}} \right) \quad (4)$$

其中，

C_A : 反應物濃度 (ppmv)

C_{O_2} : 氧分子物濃度 (ppmv)

k_0 : 反應速率常數 (ppmv⁻¹cm⁻²sec⁻¹)

K_A : 反應物吸附平衡常數 (ppmv⁻¹)

K_{O_2} : 氧分子吸附平衡常數 (ppmv⁻¹)

I : 紫外線光強度 (mW/cm²)

n : 紫外線光強度階數 (ppmv)

將上式經由線性回歸計算可求得丙酮吸附平衡常數 ($K_A=0.00683$ ppmv⁻¹)、氧分子吸附平衡常數 ($K_{O_2}=2.12 \times 10^{-4}$ ppmv⁻¹)、反應速率常數 ($k_0=0.0534$ ppmv⁻¹cm⁻²sec⁻¹)、紫外線光強度階數 ($n=0.622$)。然而，由推導出來的紫外光光強度階數n為 0.622，這和大部分的學者認為紫外光光強度階數應在 0.5~1 之間吻合，當紫外光光強度階數為 1 時，被光激發生成的電子-電洞對在反應進行中被消耗的速率比電子電洞在結合的速率快許多，然而當紫外光光強度階數為 0.5，此時反應的進行是由電子電洞再結合所主導[6]。

歸納以上實驗之計算結果，在本研究中以連續式環狀反應器進行氣相丙酮光催化分解反應時，反應行為可利用雙位置Langmuir-Hinshelwood 動力模式加以描述。而反應所利用的光強度，其對反應數率式的貢獻約為 0.622 階，根據上述對反應階數的探討，本實驗使用之紫外光光強度雖屬低光強度範圍，未達光飽和的階數 ($n=1$)，但能有接近光飽和的可能；以下式為氣相丙酮在本反應系統內的反應速率表示式以實際反應參數表示：

$$-r_A = 0.0534 \cdot I^{0.622} \cdot \frac{0.00683 \cdot C_A}{1 + 0.00683 \cdot C_A} \cdot \frac{2.12 \times 10^{-4} \cdot C_{O_2}}{1 + 2.12 \times 10^{-4} \cdot C_{O_2}} \quad (5)$$

因此，將推導求得出的反應速率常數、丙酮吸附平衡常數、氧分子吸附平衡常數及紫外光光強度階數代入原反應速率式，來模擬不同氣體含氧量及滯留時間下丙酮的去除情形，其模擬結果如圖 6 及圖 7 所示。結果顯示模擬效果頗佳，故此模式有相當的合理性，能有效的預測丙酮在本實驗系統光催化分解的情形。

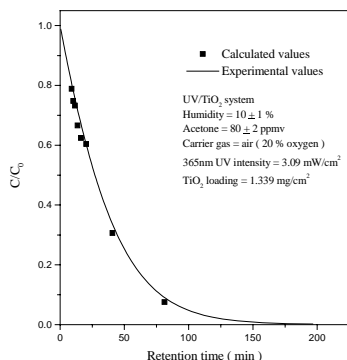


圖 6 以UV/TiO₂程序處理氣相丙酮，在不同滯留時間下，反應物種實際去除情形與理論模擬結果之比較

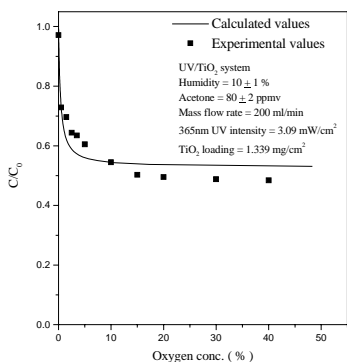


圖 7 以UV/TiO₂程序處理氣相丙酮，在不同含氧量下，反應物種實際去除情形與理論模擬結果之比較

四、結論

由本研究結果發現，以紫外線/二氧化鈦程序處理含氣相丙酮氣體，其反應去除及礦化效果主要受到反應物初始濃度、紫外線光強度、滯留時間、氣體含氧量等操作因子的影響，針對整體反應物的去除及礦化效果而言，在低初始濃度時，反應速率隨著初始濃度的增加而增加，當反

應物初始濃度大於一定值後，反應速率隨著初始濃度增加而減少，當反應物初始濃度過高時，反應的進行受限於觸媒表面上活性吸附位置的數量，因此初始濃度的增加並不會使反應物吸附於觸媒上的數量也隨之增加，有一最佳初始濃度值。隨著紫外光光強度提高，去除率和礦化率呈現增高的趨勢，但在高光強度時(35mW/cm²)，有逐漸減緩的趨勢，因光觸媒受紫外光激發所產生的電子-電洞對數目過多，而電子電洞發生重組的機率也因此相對提高，且在活性位置數量固定的情況下，所能吸附的反應物數量固定，因此在高光強度時，增加紫外光光強度對反應並無顯著的促進效果。滯留時間增加，去除及礦化效果也隨之愈高，但在長滯留時間時(>350 秒)，有逐漸減緩的趨勢。當氣體含氧量較低時，反應速率會隨著氣體含氧量增加而增加，但在高含氧量時(>150,000ppmv)，則趨於穩定，不再增加，因為在高含氧量時，吸附於光觸媒表面上的氧會達到飽和。

參考文獻

1. Obee, T. N., Photooxidation of Sub-Parts-per-Million Toluene and Formaldehyde Levels on Titania Using a Glass-Plate Reactor, *Environ. Sci. Technol.*, Vol30, pp.3578-3584 (1996)
2. 馬志明，“以紫外線/二氧化鈦程序處理氣相三氯乙烯污染物反應行為之研究”，國立台灣科技大學化學工程技術研究所碩士論文 (1998)
3. Fox, M. A., Aldel-Wahab, A. A., Kim, Y. S., and Dulay, M. J., “Photocatalytic Oxidation of Multifunctional Organic Molecules: The Effect of an Intramolecular Aryl Thioether Group on Semiconductor-Mediated Oxidation/Dehydrogenation of a Primary Aliphatic Alcohol,” *J. Catal.*, Vol.126, pp.693-696 (1990)
4. 江立偉，“以紫外線/光觸媒程序處理空氣中苯、甲苯及二甲苯氣體之反應行為”，國立台灣科技大學化學工程學系碩士論文 (1999)
5. Ollis, D. F., “Photoreactors for Purification and

Decomposition of Air,” *The 1st International Conference on TiO₂ Photocatalytic and Treatment of Water and Air*, London, Ontario, Canada, pp.481-494 (1992)

6. Jacoby, W. A., Blake, D. M., Noble, R. D., and Koval, C. A., “Kinetics of the Oxidation of Trichloroethylene in Air via Heterogeneous Photocatalysis,” *J. Catal.*, Vol.157, pp.87-96 (1995)